Ueber

p-Tolyl-o-naphtylendiamin

und einige Derivate des

p-Phenyl-o-naphtylendiamins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

an der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

von

Ernst Kübel
aus Herbstein (Grossherzogthum Hessen).

Erlangen 1893.
Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

Gedruckt mit Genehmigung der philosophischen Fakultät.
Referent: Prof. Dr. Otto Fischer.

Seinen teuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535711_0062

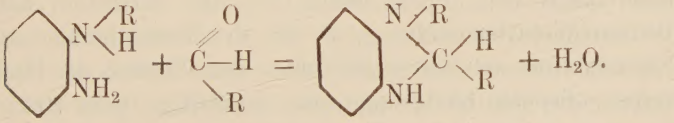
Ueber

p-Tolyl-o-naphtylendiamin.

Einleitung.

Aldehyde wirken bekanntlich nach den Versuchen von Ladenburg nnd Hinsberg auf o-Diamine unter Bildung von substituierten Anhydrobasen. Es schien nun von Interesse zu untersuchen, wie Aldehyde auf am Stickstoff monosubstituierte Diamine einwirken. Die ersten Versuche hierüber machten Otto Fischer und Ludwig Sieder[1]). Als ein bequem zugängliches monosubstituiertes Diamin benutzten sie o-Amido-p-ditolylamin. Das von Lellmann[2]) beschriebene o-Nitro-ditolylamin wurde mit Zinn und Salzsäure reduziert, die Lösung mit Schwefelwasserstoff entzinnt und die Base mit Alkali gefällt. Das Diamin wurde mit Aether aufgenommen und durch Verdunsten des Lösungsmittels in schwach rötlich gefärbten Nadeln erhalten. Aus heissem Ligroin umkrystallisiert, fiel die Base in weissen Prismen aus.

Bei der Einwirkung dieses Diamins auf Aldehyde zeigte sich, dass unter Wasseraustritt ein Molekül des Diamins mit einem Molekül des Aldehyds in Reaktion tritt, wobei Basen gebildet werden, welche sich von Dihydroamidinen ableiten, z. B.

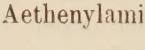


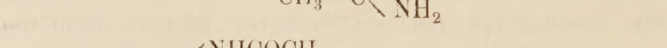
Nach dieser Auffassung erscheinen diese Kondensationsprodukte als Dihydroderivate der Imidazole (Anhydrobasen).

1) Berichte XXIII, 3798.
2) Berichte XV, 831.

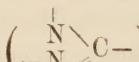
Dieselben lassen sich durch Kochen mit verdünnter Säure in ihre Komponenten — Aldehyde und Basen — wieder spalten, zeigen also den Charakter von Benzyliden-Verbindungen. Diese Kondensationsprodukte, welche meist gelb bis rot gefärbt sind, gehen leicht durch Oxydation unter Verlust von zwei Wasserstoffen in Imidazole über, welche gegen Säure beständig, meist farblos oder nur wenig gefärbt sind. Diese Oxydation findet leicht schon bei mehrfachem Umkrystallisieren durch den Luftsauerstoff statt.

Die Säurederivate der Orthodiamine gehen durch innere Anhydridbildung in amidinartige Körper, sogenannte „Anhydrobasen“ über. So entsteht bei der Reduktion von o-Nitroacetanilid mit Zinn und Salzsäure das „Phenylenäthenylamidin“, ein Derivat des Aethenylamidins [1]),





Diese Körper enthalten den für die Amidine charakteristischen Atomkomplex

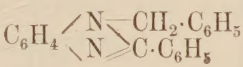


Die sehr beständigen Anhydrobasen aromatischer Orthodiamine sind in Wasser unlöslich, jedoch löslich in verdünnten Säuren. Dabei ist aber der Imidwasserstoff von Anhydrobasen doch auch durch Metall (Na, Ag) vertretbar und in Benzenylphenylenamidin z. B. ist die Bethätigung saurer Eigenschaften von Seiten der unter dem Einfluss des Phenylrestes stehenden Imidgruppe eine so kräftige, dass trotz der unverkennbar basischen Eigenschaften doch auch Löslichkeit in wässrigem Alkali zu konstatieren ist. Bei gleichzeitigem Vorhandensein einer Nitrogruppe im Phenylrest werden An-

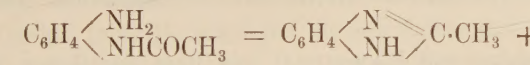
1) Ann. 209, 339.

hydrobasen sogar von Ammoniak und Alkalikarbonaten gelöst [1]). Es erinnert dies Verhalten der Anhydrobasen an die Doppelnatur der Säureamide und der Oxime. Ersatz des Imidwasserstoffes der Anhydrobasen durch die Nitrosogruppe gelingt nicht und auch Ersatz durch die Acetylgruppe oder durch Alkyl gelingt nur unter Vermittlung der Silberverbindung und selbst da nur in beschränkter Weise. Dagegen wird leicht der Imidwasserstoff durch Halogen ersetzt. Einwirkung von Chlorkalklösung z. B. gibt Chlorimide, welche mit starker Salzsäure übergossen schon bei gewöhnlicher Temperatur Chlor entwickeln.

Hierher gehören auch die von Ladenburg [2]) zuerst aus den salzsauren Diaminen und Aldehyden dargestellten: „Aldehydinbasen“ unter Freiwerden von Chlorwasserstoff. Dieselben entstehen aus einem Molekül der Base und zwei Molekül Aldehyd. Das Benzaldehydin z. B. besitzt folgende Konstitution



Kocht man aromatisches Diamin ein bis zwei Tage mit überschüssigem Eisessig, so erfahren m- und p-Diamine Acetylierung einer der beiden Amidgruppen oder beider zugleich, wogegen o-Diamine unter gleichen Umständen Anhydrobasen liefern.



Aethenylpenylenamidin.

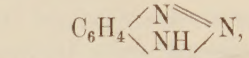
Es enthalten diese fünfgliedrigen Anhydrobasen also einen an den Benzolkern sich anlehnenden Glyoxalinring. — Analog wie Acetyl kann auch Formyl oder Benzoyl die Bildung solcher Anhydrobasen veranlassen. Es gibt die Bildung solcher Anhydrobasen ein Mittel an die Hand, um Orthostellung zweier Amidgruppen nachzuweisen.

---

1) Bamberger und Lorenzen, Chem. Ber. 1892, 271.
2) Berichte XI, 590; XIX, 2025.

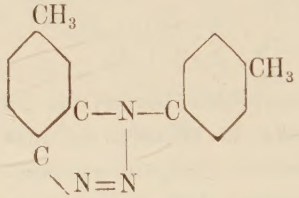
Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf aromatische Orthodiamine werden nicht beide Amidgruppen in Diazoverbindungen verwandelt, sondern die zunächst entstehende eine Diazogruppe tritt mit der noch unveränderten Amidgruppe in Wechselwirkung unter Bildung von Azimid [1]).

o-Phenylendiamin z. B. gibt



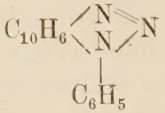
also einen fünfgliedrigen, drei Stickstoffatome enthaltenden Ring, der als inneres Diazoamid aufzufassen ist. Das in ihm noch enthaltene Imidwasserstoffatom reagiert ganz in derselben Weise wie dasjenige sekundärer Basen.

6,0 o-Amido-ditolylamin in 100 ccm Alkohol gelöst und mit 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure, hierauf mit 15 ccm einer 50 %igen Lösung von Aethylnitrit in Alkohol versetzt und einige Zeit mittelst Wasserbad am Rückflusskühler gekocht, liefert das Azimid [2]).



Man kann auch mit Amylnitrit und Alkohol kurze Zeit erwärmen, mit Essigsäure tropfenweise versetzen und erkalten lassen [3]).

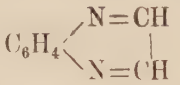
Als Zinke und Lawson [4]) auf dem nämlichen Wege versuchten, zu einer analogen tertiären Verbindung zu gelangen



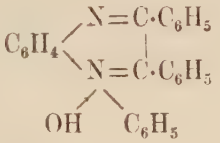
1) Chem. Ber. IX, 219, 1524; XV, 1878. 2195 XIX, 1757.
2) Täuber, Chem. Ber. 1892. 1073.
3) Witt und Schmidt, Chem. Ber. 1892, 1017.
4) Berichte XX, 1170.

indem sie salpetrige Säure auf das in Eisessig gelöste Phenylnaphtylendiamin einwirken liessen, erhielten sie einen sauerstoffhaltigen Körper, dessen Natur nicht näher festgestellt werden konnte.

Die Chinoxalinverbindungen (Chinazinverbindungen) mit dem Anfangsgliede



entstehen durch Kondensation von o-Phenylendiamin und deren Analogon mit Doppelaldehyden und überhaupt solchen Sauerstoffverbindungen, welche zwei Karbonylgruppen benachbart enthalten. Zu derselben Körperklasse gehören die von Witt, Kehrmann und Messinger, sowie O. Fischer erhaltenen Azoniumbasen aus der Einwirkung von Orthodiketonen oder Benzoïnen auf an einem Amidrest substituierte Orthodiamine, von welchen hier erwähnt werden soll das Phenyldiphenylazoniumhydrat [1])



aus der Einwirkung von Benzil auf o-Amido-diphenylamin.

Infolge ihrer Beziehungen zu den Safraninen und Eurhodinen haben solche Azine an Interesse gewonnen. Denn nach Bernthsen ist das Phenazin

resp. das Hydrophenazin

---

1) Berichte XXIV, 1239.

welches durch Kondensation von o-Phenylendiamin mit Brenzkatechin entsteht

$$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup NH \mid H\,HO \diagdown \\ \diagdown NH \mid H\,HO \diagup \end{matrix} C_6H_4$$

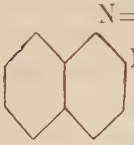
die Muttersubstanz der Safranine [1]) und analoge Auffassungen haben Witt für Eurhodine [2]) und O. Fischer und Hepp [3]) über die Induline.

1) Ber. XIX. 2690.
2) Ber. XXI, 2418.
3) Ber. XXIII, 338.

Experimenteller Teil.

Als Ausgangsprodukt zur Darstellung von p-Tolyl-α-β-naphtylendiamin diente Tolyl-β-naphtylamin. Um dieses Amin in das Azoderivat, Benzolazo-β-naphtylamin überzuführen, wurde das Verfahren von Zinke und Lawson[1]) eingeschlagen.

20,0 Anilin wurden in bekannter Weise mit der berechneten Menge Natriumnitrit in Diazobenzolchlorid übergeführt, die Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Alkohol verdünnt und langsam unter gutem Umrühren zu einer noch etwa 40° C warmen Lösung von 47,0 p-Tolyl-β-naphtylamin in etwa 800,0 Alkohol gegeben. Das Azoderivat scheidet sich sofort aus, es krystallisiert aus Eisessig in kleinen, intensiv roten Nadeln.

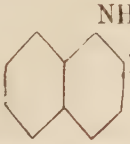


Benzolazo-β-naphtyltolylamin.

Die Reduktion dieses Farbstoffes wurde mit Zinnchlorür in Eisessig, der etwas mit Alkohol verdünnt war, vorgenommen. 20,0 Farbstoff erfordern zur Reduktion etwa 70,0 Zinnchlorür. Das Zinnchlorür wurde in kleinen Mengen der noch heissen Lösung zugegeben. Die rote Flüssigkeit nimmt eine braune Farbe an und scheidet nach Zusatz von Salzsäure schon in der Wärme das salzsaure Salz der Amidoverbindung krystallinisch ab. Die völlige Ausscheidung des Salzes wurde durch Wasserzusatz erwirkt. Durch die Re-

1) Berichte XX, 1170.

duktion wurde der Farbstoff in Anilin und Tolyl-β-naphtylendiamin gespalten



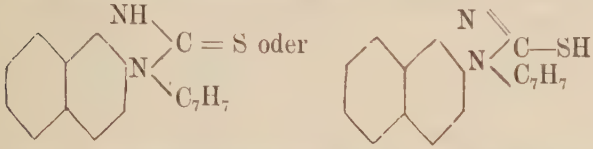
Das in Wasser schwer lösliche salzsaure Salz, wurde aus Eisessig umkrystallisiert, in gelbgrauen Nadeln erhalten, die sich zuweilen an der Luft violett färben. Die freie Base wurde aus dem salzsauren Diamin mit Natronlauge gefällt und mit Aether aufgenommen. Nach dem Abdestillieren des Aethers hinterblieb eine gelbliche Krystallmasse, welche aus Alkohol oder Ligroin in weissen Nadeln oder Blättchen krystallisierte. In besonders schönen Krystallen wurde die Base aus Methylalkohol gewonnen. Durch den Einfluss des Lichtes färben sich die Krystalle leicht violett. Der Schmelzpunkt der Base liegt bei 147°.

Tolyl-naphtylenthioharnstoff.

Die Base wurde am Rückflusskühler mit Schwefelkohlenstoff im Ueberschuss gekocht; nach etwa 4 stündigem Kochen schieden sich schon in der Hitze reichliche Mengen gelber Krystallnadeln aus. Die Ausbeute ist sehr gut. Das Produkt ist unlöslich in Benzol, Ligroin und Chloroform, sehr schwer löslich in Alkohol. Es wurde aus Eisessig umkrystallisiert, aus dem es in prächtigen, schwach gelb gefärbten Nadeln ausfiel. In etwas verdünnter Natronlauge ist das Thioprodukt in der Hitze löslich und scheidet beim Erkalten das Natronsalz in schönen, glänzend weissen Blättchen ab. Dieses Salz ist sehr unbeständig, es löst sich leicht in verdünntem Alkohol, doch gelingt es nicht, den Körper umzukrystallisieren, da er hierbei in seine Komponenten zerfällt. Die Eigentümlichkeit solcher Thioharnstoffe sich in Aetzalkalien zu lösen, ist schon beobachtet worden, so von Lellmann[1]) an dem

1) Liebig's Ann. 228, S. 242.

von ihm dargestellten Toluylenthioharnstoff, krystallisierte Salze sind bis jetzt noch nicht bekannt. Gegen Säuren ist der Körper beständig, konzentrierte Schwefelsäure löst ihn mit goldgelber Farbe, bei Wasserzusatz fällt er wieder aus. Der Schmelzpunkt des Thioproduktes liegt bei 307°. Der Analyse nach kommt ihm die Konstitution zu

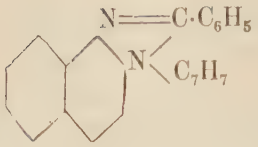


welch' letztere Formel der Bildung des Natriumsalzes mehr Rechnung trägt.

Berechnet für $C_{18}H_{14}N_2S$.	Gefunden.		
	I	II	III
C 74,89	74,62	—	—
H 4,82	5,21	—	—
N 9,65	—	9,80	—
S 11,03	—	—	10,76.

Kondensation mit Benzaldehyd.

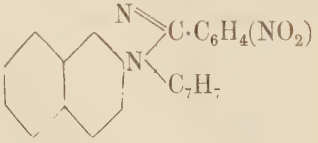
Wurden molekulare Mengen der Base und des Aldehyds unter Zusatz von etwas absolutem Alkohol etwa eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, so hinterblieb eine zähe Masse, welche aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert, in schönen Prismen von fast weisser Farbe erhalten wurde. Schmelzpunkt 155°. Der Körper löst sich leicht in Benzol, Ligroin und Aether, schwerer in Alkohol. Die Flüssigkeiten zeigten eine Fluorescenz, die an die des Petroleums erinnert. Wurde eine kleine Menge mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so war ein Geruch nach Benzaldehyd nicht wahrzunehmen. Die sich anfangs bildende unbeständige Benzylidenverbindung war mithin durch Oxydation in die Anhydrobase übergegangen. Der Körper muss als N-Tolylbenzenyl-α-β-Naphtylendiamin betrachtet werden und besitzt die Konstitution:



Berechnet für $C_{24}H_{18}N_2$.	Gefunden.	
	I	II
C 86,23	86,07	—
H 5,38	5,72	—
N 8,38	—	8,31.

Kondensation mit m-Nitrobenzaldehyd.

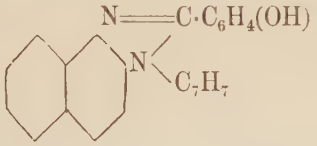
Molekulare Mengen der Base und des Aldehyds wurden in absolutem Alkohol gelöst und auf dem Wasserbade erwärmt. Schon nach kurzer Zeit gab sich eine Reaktion zu erkennen, indem sich in der Flüssigkeit krystallinische Ausscheidungen zeigten. Nach Verdunsten des Alkohols hinterblieb eine krystallinische Masse, welche aus einer grösseren Menge Alkohol umkrystallisiert, nach längerem Stehen in gelb-braunen, in Büscheln vereinigten Nadeln hervorkam. Die Ausbeute ist sehr gut. Der Körper schmilzt bei 197°, ist in Wasser völlig unlöslich, löslich in Alkohol, Benzol, schwerer in Aether und Ligroin. Um den Körper zur Analyse rein zu erhalten, wurde er noch mehrere Male aus Alkohol umkrystallisiert. Es hat sich auch in diesem Falle ein N-Tolyl-m-Nitrobenzenyl-α-β-naphtylendiamin gebildet und besitzt der Körper die Konstitution:



Berechnet für $C_{34}H_{17}N_3O_2$.	Gefunden.	
	I	II
C 75,98	76,13	—
H 4,48	4,87	—
N 11,08	—	11,12.

Kondensation mit Salicylaldehyd.

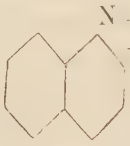
Molekulare Gewichtsteile der Base und des Aldehyds wurden in wenig absolutem Alkohol gelöst und auf dem Wasserbade erwärmt. Nach kurzem Erwärmen erstarrte die konzentrierte Flüssigkeit zu einer roten Krystallmasse. Es ist dies die unbeständige Benzylidenverbindung, welche schon beim Umkrystallisieren durch Austritt zweier Wasserstoffatome infolge Oxydation in die beständige Anhydrobase übergeht. Bei dem Auflösen in heissem Alkohol verschwindet sofort die rote Farbe und das Produkt krystallisiert beim Erkalten in glänzenden, gelbgrünen Blättchen. Schmelzpunkt 217°. Der Körper ist löslich in Benzol, Ligroin und Aether, unlöslich in Wasser. Mit konzentrierter Schwefelsäure tritt eine Blaufärbung ein, mit wenig Wasser verdünnt geht die Farbe in Rot über, um bei grösserem Wasserzusatz ganz zu verschwinden. Die Ausbeute ist sehr gut. Diese Verbindung muss als N-Tolyl-o-oxybenzenyl-α-β-naphtylendiamin betrachtet werden und besitzt die Konstitution



Berechnet für $C_{24}H_{18}N_2O$.	Gefunden.	
	I	II
C 82,28	82,17	—
H 8,00	8,11	—
N 5,14	—	5,48.

Kondensation mit Vanillin.

Molekulare Mengen Vanillin und der Base wurden in einem Einschlussrohre unter Zusatz von wenig absolutem Alkohol etwa zwei Stunden auf 120° erhitzt. Die dunkelbraune Flüssigkeit wurde mit Alkohol verdünnt und zur Entfernung der harzigen Bestandteile einige Zeit mit Tierkohle gekocht. Das Filtrat wurde eingeengt und schied sich das Kondensationsprodukt nach längerem Stehen zuerst in gelblich-weissen zu Warzen vereinigten Nadeln ab. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol wurde der Körper in weissen Prismen erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 221°. Der Körper ist völlig unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, schwerer in Aether. Die Ausbeute ist gering. Dieses N-Tolylmethylprotokatechubenzenyl-α-β-naphtylendiamin besitzt die Konstitution

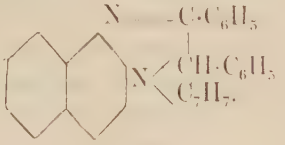


Berechnet $C_{25}H_{20}N_2O_2$.	Gefunden.
C 78,94	78,62
H 5,25	5,41.

N-Tolyldiphenylnaphtodihydrochinoxalin.

Das Diamin und Benzoïn wurden in molekularer Gewichtsmengen einem Einschlussrohre etwa zwei Stunden lang auf 210° erhitzt. Es tritt Wasserabspaltung ein und die Schmelze zeigt eine gelb-braune Färbung. Sie ist in Wasser völlig unlöslich, sehr schwer in Alkohol, etwa in der 100 fachen Menge, leicht löslich in Aether, Benzol und Ligroin. Die Lösungen zeigen schöne, gelb-grüne Fluorescenz. Die Schmelze wurde in absolutem Alkohol gelöst und erst nach längerem Stehen schieden sich Krystalle in Form gelber, glänzender Blättchen ab. Mit Mineralsäuren gibt der Körper

tiefrot gefärbte Salze, die jedoch bei Wasserzusatz dissociiren. Der Schmelzpunkt liegt bei 173°. Dem Körper kommt folgende Konstitution zu



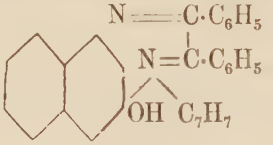
Berechnet für $C_{31}H_{24}N_2$.	Gefunden.	
	I	II
C 87,73	87,67	—
H 5,66	5,68	—
N 6,60	—	6,80.

Dieses N-Tolyldiphenylnaphtodihydrochinoxalin geht durch Oxydation mit Eisenchlorid in die entsprechende Azoniumbase über. Die Base wurde zu diesem Zweck in heissem Alkohol gelöst unter Zusatz von wenig Salzsäure und zu der siedenden dunkelroten Lösung langsam wässerige Eisenchloridlösung gegeben. Die zuerst auftretende Braunfärbung geht bald in gelb über, und die Flüssigkeit scheidet beim Erkalten das Eisensalz der Azoniumbase in Form metallglänzender, langer gelber Nadeln ab. Dieses Salz wird durch Alkali leicht zerlegt. Eisenhydroxyd scheidet sich ab und die neue Base kann mit Aether aufgenommen werden; dieselbe bleibt beim Abdestillieren des Aethers krystallinisch zurück und liess sich gut aus absolutem Alkohol umkrystallisieren, aus dem sie in gelb-grünen Prismen, welche im auffallenden Lichte fast grüne Farbe zeigten, hervorkam. Aus einer Mischung von Alkohol und Aether konnte der Körper in derben Krystallen gewonnen werden. Die Base wurde erst in Aether gelöst, dann Alkohol zugesetzt und langsam der Verdunstung überlassen. Die Lösungen in Aether und Benzol, in welchen die Base ziemlich leicht löslich, sowie die Lösungen in Ligroïn und absolutem Alkohol, welche die Base schon schwerer aufnehmen, zeigen prachtvolle gelb-grüne Fluorescenz. Konzentrierte Schwefelsäure löst die Base mit dunkelrotvioletter Farbe, welche bei wenig Wasserzusatz hellrot und dann bei

grösserer Verdünnung mit starker Fluorescenz rein gelb wird. Mit alkoholischer Salzsäure entsteht eine gelbe Lösung, die selbst bei grosser Verdünnung mit Wasser noch eine schöne gelbgrüne Fluorescenz zeigt.

Die Salze der Azoniumbase sind beständig und unterscheiden sich hierdurch wesentlich von den Salzen der Dihydronaphtochinoxaline. Auch zeigen die alkoholisch salzsauren Lösungen einen Unterschied, während die Lösung des Dihydronaphtochin oxalins rot, ist die der Azoniumbase rein gelb gefärbt.

Die Azoniumbase besitzt die Konstitution



N-Tolyldiphenyläthonaphtazoniumhydroxyd.

was auch die Analyse bestätigte.

Berechnet für $C_{31}H_{24}N_2O$.	Gefunden.	
	I	II
C 84,54	84,45	—
H 5,45	5,62	—
N 6,36	—	6,42.

Der Schmelzpunkt der Base liegt bei 194°. Die Ausbeute ist sehr gut.

Das Eisensalz der bereits erwähnten Azoniumbase ist löslich in Wasser und fast unlöslich in Alkohol. Zu seiner Analyse wurde es bei 120° getrocknet, in Wasser gelöst und kochend mit überschüssigem Natriumkarbonat gefällt. Im Filtrat wurde das Chlor bestimmt, während der auf dem Filter zurückbleibende aus Ferrihydroxyd und Base bestehende Niederschlag geglüht und das entstandene Eisenoxyd gewogen wurde.

Berechnet für $C_{31}H_{23}N_2Cl+FeCl_3$.	Gefunden.
Chl. 22,88	22,52 p. Ct.
Fe. 9,02	9,37.

Das salzsaure Salz der Azoniumbase wurde in der Weise dargestellt, dass die Lösung der Base in absolutem Alkohol mit alkoholischer Salzsäure versetzt und die Flüssigkeit langsam mit Aether verdünnt wurde. Hierbei schied sich das salzsaure Salz in Form glänzender Nadeln ab. Dieses wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Nach längerem Stehen schied sich das Salz in breiten, gelbglänzenden Täfelchen ab.

Die Krystalle verlieren an der trocknen Luft ihren Glanz und werden matt. Das Salz krystallisiert mit einem Molekül Alkohol, was die Analyse bestätigte.

Berechnet für $C_{31}H_{23}N_2Cl + 1Mol.C_2H_5(OH)$,	Gefunden.
$C_2H_5(OH)$ 9,11	8,88 p. Ct.

Das salzsaure Salz ist in Wasser schwer löslich, jedoch nimmt die Löslichkeit zu bei Zusatz von wenig Alkohol. Bei der Chlorbestimmung fiel beim Ansäuern mit Salpetersäure das salpetersaure Salz der Azoniumbase als ein gelber, in Wasser schwer löslicher Niederschlag aus. Dieses wurde abfiltriert und im Filtrat das Chlor bestimmt.

Berechnet für $C_{31}H_{23}N_2Cl$.	Gefunden.
Chl. 7,74	7,42 p. Ct.

Das bromwasserstoffsaure Salz wurde durch Ausfällen mit Aether der mit Bromwasserstoffsäure versetzten alkoholischen Lösung der Base erhalten. Das Salz schied sich hierbei in gelben, glänzenden Nadeln ab und wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, in gelb-glänzenden Blättchen gewonnen.

Berechnet für $C_{31}H_{23}N_2Br$.	Gefunden.
Br. 15,90	15,51 p. Ct.

Das salpetersaure Salz, das bei der Analyse des salz- und bromwasserstoffsauren Salzes als Nebenprodukt erhalten wurde, fiel beim Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol in gelben Nadeln aus. In Wasser ist es sehr schwer löslich, leicht in Alkohol.

Berechnet für $C_{31}H_{23}N_3O_3$.	Gefunden.
N 8,66.	8,70 p. Ct.

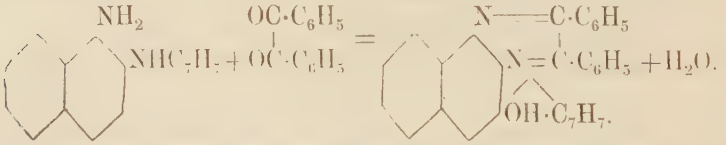
Das schwefelsaure Salz krystallisierte beim An-

säuren der alkoholischen Lösung der Base mit verdünnter Schwefelsäure nach längerem Stehen in gelben Blättchen aus und zeigt nahezu dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das salzsaure Salz.

Kondensation mit Benzil.

Nach den Untersuchungen von Otto N. Witt[1]) musste ein dem β-Tolyldiphenyläthonaphtazoniumhydroxyd identischer Körper gewonnen werden, wenn Benzil und β-Tolyl-o-naphtylendiamin auf einander einwirken.

Werden konzentrierte alkoholische Lösungen molekularer Mengen beider Körper vermischt, so tritt ein Farbenwechsel ein und zwar färbt sich die anfangs gelbe Flüssigkeit braun. Nach Zusatz von etwas alkoholischer Salzsäure tritt eine gelb-braune Färbung ein. Die Flüssigkeit wurde so lange erhitzt, bis eine herausgenommene Probe Eisenchlorid nicht mehr rot färbte. Hierauf wurde überschüssiges Ammoniak zugesetzt und das Reaktionsprodukt durch viel Wasser ausgefällt. Der schwefelgelbe Niederschlag wurde nach dem Trocknen aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, in gelben Prismen erhalten. Dieses Kondensationsprodukt ist identisch mit der oben beschriebenen Azoniumbase, besitzt denselben Schmelzpunkt 194°, dieselben Löslichkeitsverhältnisse und Fluorescenz der Lösungen. Der Prozess verläuft nach der Gleichung



Wurde die alkoholische Lösung mit Salzsäure versetzt, so schieden Eisenchlorid, Quecksilberchlorid, Platinchlorid und Kaliumdichromat schwer lösliche Doppelsalze ab. Das schon bei der Azoniumbase beschriebene Eisensalz krystallisierte in gelben, glänzenden in Wasser löslichen Nadeln.

1) Berichte XX 1183.

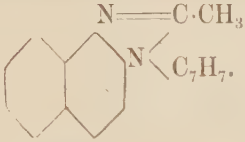
Das Quecksilbersalz bildete kanariengelbe, in Wasser und Alkohol unlösliche Schuppen. Das Platindoppelsalz wurde aus Eisessig umkrystallisiert in gelbbraunen, glänzenden Blättchen erhalten.

Berechnet für $2(C_{31}H_{23}N_2Cl) + PtCl_4$.	Gefunden.
Pt. 15,55.	15,90 p. Ct.

Das Chromsalz war ein vollkommen unlöslicher, gelbbrauner Niederschlag.

Kondensation mit Essigsäureanhydrid.

Die Base und überschüssiges Essigsäureanhydrid wurden am Rückflusskühler etwa zwei Stunden gekocht. Bei dem Erkalten der Flüssigkeit schieden sich gelb-glänzende kleine, in Gruppen stehende Nadeln ab. Der Körper war völlig unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Benzol und Aether. Aus absolutem Alkohol mehrmals umkrystallisiert, wurde die Substanz in sternförmig gruppierten gelblich-weissen Nadeln erhalten. Die Ausbeute ist gut. Der Schmelzpunkt liegt bei 170°. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, war kein Geruch nach Essigsäure wahrzunehmen, befeuchtetes blaues Lackmuspapier wurde nicht verändert, mithin lag keine Acetylverbindung vor, welche sich in ihre Komponenten gespalten hätte, sondern eine Anhydrobase, was auch die Analyse bestätigte. Der Körper besitzt folgende Konstitution



Berechnet für $C_{19}H_{16}N_2$.	Gefunden.	
	I	II
C 83,82	83,52	—
H 5,88	5,69	—
N 10,29	—	10,32.

Die Versuche, ob sich etwa bei der Einwirkung der Base auf Eisessig, oder des salzsauren Diamins auf Essig-

säureanhydrid in Eisessig bei Gegenwart von geschmolzenem Natriumacetat Mono- resp. Diacetylverbindungen bilden würden, waren erfolglos. In beiden Fällen entstand eine Anhydrobase, welche dem Kondensationsprodukt aus Diamin und Essigsäureanhydrid identisch ist.

Nach dem ersten Verfahren wurde die Base und überschüssiger Eisessig etwa 8 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die dunkelviolette Flüssigkeit wurde in Wasser gegossen und mit Natriumkarbonat neutralisiert. Das dunkelgefärbte Produkt, das sich als eine schmierige Masse abschied, wurde in Alkohol heiss gelöst. Bei dem Erkalten schieden sich grün gefärbte breite Nadeln ab. Die Substanz wurde in alkoholischer Lösung mit Tierkohle einige Zeit gekocht und fiel der Körper im Filtrat in gelblich-weissen Nadeln aus.

Nach dem anderen Verfahren wurde salzsaures Diamin mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenes Natriumacetat in Eisessig am Rückflusskühler gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde durch Ammoniak und Wasser als ein gelber Niederschlag ausgefällt und durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Alkohol in gelblich-weissen Nadeln erhalten.

Die Löslichkeitsverhältnisse in den organischen Lösungsmitteln sowie der Schmelzpunkt der nach den beiden Verfahren dargestellten Körper stimmt völlig überein mit dem Produkt aus Diamin und Essigsäureanhydrid.

Diese neue Anhydrobase hat nur schwach basischen Charakter und ist ohne Zersetzung sublimierbar. Mit Mineralsäuren gibt sie schöne gelb-rot gefärbte Salze, welche aus gewöhnlichem Alkohol gut krystallisieren, jedoch durch Wasserzusatz dissoziieren. Konzentrierte Schwefelsäure löst die Base mit dunkelvioletter Farbe, bei grösserer Verdünnung mit Wasser nimmt die Flüssigkeit eine rein hellgelbe Farbe an.

Das salzsaure Salz wurde so dargestellt, dass die Lösung der Base in absolutem Alkohol mit alkoholischer Salzsäure versetzt wurde, sofort fiel das salzsaure Salz der Base aus. Aus gewöhnlichem Alkohol, der mit etwas Salzsäure angesäuert war, umkrystallisiert, wurde das Salz in

prächtigen, roten glänzenden Nadeln erhalten. Bei einem Versuche, das salzsaure Salz aus verdünntem Alkohol umzukrystallisieren, wurde reine Base erhalten. Das Salz musste zur Analyse im Exiccator über Schwefelsäure getrocknet werden, da es schon bei mittlerer Temperatur Salzsäure verliert und die gelbe Farbe der Base annimmt.

Berechnet für $C_{19}H_{17}N_2Cl$.	Gefunden.
Chl. 11,50.	11,32 p. Ct.

Das schwefelsaure Salz wurde erhalten beim Kochen der Base mit wenig verdünnter Schwefelsäure. Die Base nimmt eine gelb-rote Farbe an und löst sich bei Zusatz von Alkohol auf. Beim Erkalten fällt das schwefelsaure Salz in gelb-roten in Strahlen vereinigten Nadeln aus. Im Vergleich zum salzsauren Salz zeigt dieses gegen verdünnten Alkohol grössere Beständigkeit.

Berechnet für $(C_{19}H_{16}N_2)_2H_2SO_4$.	Gefunden.
H_2SO_4 15,26.	14,97 p. Ct.

Das Platindoppelsalz fällt beim Versetzen der alkoholischen Lösung der Base mit Platinchloridlösung als ein dunkelgelber Niederschlag aus. Aus mit Salzsäure versetzten Alkohol umkrystallisiert, wurde das Doppelsalz in dunkelgelben, kleinen glänzenden Nadeln erhalten.

Berechnet für $(C_{19}H_{17}N_2Cl)_2 + PtCl_4$.	Gefunden.
Pt. 20,35	20,74 p. Ct.

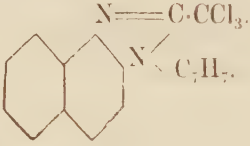
Kondensation mit Chloral.

Das zur Arbeit benutzte Chloral wurde aus Chloralhydrat mittelst konzentrierter Schwefelsäure abgeschieden und über Aetzkalk destilliert.

Wirkt dieser Aldehyd in molekularer Gewichtsmenge auf Diamin ein, so tritt unter Wärmeentwicklung eine lebhafte Reaktion ein. Die dunkelbraune, beim Erkalten fest werdende Masse wurde in absolutem Alkohol gelöst und längere Zeit mit Tierkohle gekocht. Der sich beim Erkalten ausgeschiedene noch dunkel gefärbte Körper wurde nach

wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol in gelben Blättchen erhalten.

Die bei der Einwirkung der beiden Körper auf einander auftretende starke Erwärmung verursacht eine nicht unbedeutende Verharzung, so dass die Ausbeute an Reaktionsprodukt nur gering ist. Eine gute Ausbeute wird erhalten, wenn konzentrierte ätherische Lösungen der beiden Körper auf einander einwirken. Die sich dunkelgelb färbende Flüssigkeit hinterlässt nach dem Abdestillieren des Aethers das Reaktionsprodukt, das, aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert, in gelb gefärbten Blättchen ausfällt. Der Körper ist löslich in Alkohol, Benzol, schwerer in Aether und unlöslich in Wasser. Schmelzpunkt 272°. Seine Konstitution ist

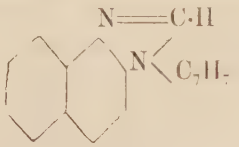


Berechnet für $C_{19}N_2H_{13}Cl_3$.	Gefunden.	
	I	II
C 60,72	60,41	—
H 3,46	3,61	—
Chl 28,36	—	28,13.

Der Körper bildet gut krystallisierende Salze, die bei Wasserzusatz dissociieren. Das salzsaure Salz schied sich beim Kochen der Base und nachfolgendem Zusatz von Alkohol beim Erkalten in nur wenig gefärbten Blättchen ab. Wird die Base mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so ist kein Geruch nach Chloral wahrzunehmen; bei geringem Zusatz von Alkohol löst sich die Substanz auf und fällt beim Erkalten in langen, flachen Nadeln aus.

Kondensation mit Ameisensäure.

Die Base und überschüssige, wasserfreie Ameisensäure wurden am Rückflusskühler etwa acht Stunden gekocht. Die Flüssigkeit wurde dann in Wasser gegossen und mit Natriumkarbonat neutralisiert. Das Reaktionsprodukt, das sich als dunkelgefärbte schmierige Masse abschied, wurde in Alkohol gelöst und mit Tierkohle gekocht. Die sich beim Erkalten im Filtrat ausgeschiedene unreine Krystallmasse wurde noch mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. Nach längerem Stehen fiel der Körper in tafelförmigen, gelblichen Krystallen aus; er ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, schwerer in Aether. Schmelzpunkt 163°. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure war nicht der Geruch nach Ameisensäure warzunehmen; mithin lag eine Anhydrobase vor, was auch die Analyse bestätigte.



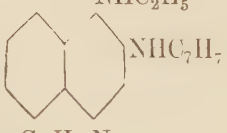
Berechnet für $C_{18}H_{14}N_2$.	Gefunden
C 83,72	83,62
H 5,42	5,71
N 10,85	—

Der Körper hat schwach basischen Charakter, bildet krystallisierende Salze, welche durch Wasserzusatz dissociieren. Wurde die Base in absolutem Alkohol gelöst, mit alkoholischer Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure angesäuert, dann mit absolutem Aether verdünnt, so fiel das salz- resp. schwefelsaure Salz in kleinen, fast farblosen Nadeln aus.

Aethyltolylnaphtylendiamin.

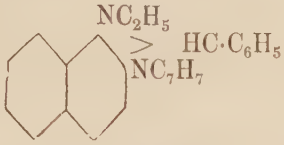
30,0 Diamin wurden mit 20,0 Bromäthyl, mehr als der berechneten molekularen Menge und 100,0 absolutem Alkohol unter Druck acht Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die anfangs dunkelgelbe Flüssigkeit färbt sich nach etwa zweistündigem Kochen dunkelrot. Beim Erkalten schieden sich nach tagelangem Stehen dunkelgefärbte Krystalle ab. Die Ausbeute ist sehr gering. Die Flüssigkeit wurde abgegossen, nochmals mit Bromäthyl längere Zeit am Rückflusskühler erhitzt, dann mit Tierkohle gekocht und eingeengt, schied aber kein weiteres Salz mehr ab. Zur Entfernung des den Krystallen anhaftenden Farbstoffes wurden dieselben mit Aether gewaschen. Das gelbe bromwasserstoffsaure Salz wurde mit Natronlauge zerlegt und die abgeschiedene Base mit Aether aufgenommen, welcher dieselbe zwar langsam aber völlig löst. Nach dem Abdestillieren des Aethers hinterblieb eine braune zähe Masse, welche in Alkohol gelöst und mit Tierkohle gekocht wurde. Im Filtrat schied sich das Kondensationsprodukt in nur wenig gelb gefärbten Tafeln ab. Nochmals aus Alkohol umkrystallisiert, wurden farblose, glänzende, flache Nadeln erhalten. Die Ausbeute betrug etwa 5,0. Der Körper ist leicht löslich in den bekannten organischen Lösungsmitteln und schmilzt bei 68°.

Dieser Körper liefert mit salpetriger Säure das später beschriebene Mononitrosamin. Da bekanntlich nur sekundäre Basen mit salpetriger Säure Nitrosamine liefern, so muss dem Aethyltolylnaphtylendiamin symmetrische Konstitution zukommen. Demnach besitzt der Körper diese Konstitution



Berechnet für $C_{19}H_{20}N_2$.	Gefunden.	
	I	II
C 82,61	82,34	—
H 7,24	7,31	—
N 10,15	—	10,32.

Beim Einwirken einer molekularen Menge Benzaldehyd auf die Base tritt unter Erwärmung Gelbfärbung ein. Es erfolgt Wasserabspaltung und zur Vervollständigung der Reaktion wird im Oelbade auf 120° erhitzt. Das beim Erkalten fest werdende Produkt krystallisiert aus Alkohol, in weissen, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Schmelzpunkt 122°. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol und Aether, Benzol nimmt ihn leicht mit gelb-grüner Farbe auf. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, tritt eine Spaltung ein und der Geruch nach Benzaldehyd wird bemerkbar. Der Körper dürfte diese Konstitution haben



und als ein Substitutionsprodukt eines wahren Dihydroimidazols zu betrachten sein.

Nitrosoaethyltolylnaphtylendiamin.

Aethyltolylnaphtylendiam wurde in Alkohol unter Zusatz von Eisessig gelöst, so dass bei 0-Grad keine Ausscheidung stattfindet. Wird diese Flüssigkeit in der Kälte mit einer Natriumnitritlösung tropfenweise versetzt, welche etwas mehr als die berechnete Menge salpetrigsauren Natrons enthält, so tritt nach den ersten Tropfen eine intensive Rotfärbung ein. Nach weiterem Zusatz bilden sich Ausscheidungen, welche sich nach Wasserzusatz zu einem plastischen gelbroten Kuchen zusammenballen. Die Flüssigkeit wurde abgegossen und der Rückstand in Alkohol gelöst. Die rote Lösung wurde mit Tierkohle gekocht und schieden sich im Filtrate beim Erkalten prächtige gelbe Tafeln ab.

Wurde der Körper mit Phenol und Schwefelsäure erwärmt, dann mit Wasser verdünnt und mit Kalilauge übersättigt, so trat eine intensiv blaue Färbung ein. („Lieber-

mann'sche Nitroso-Reaktion"). Der Körper hat folgende Konstitution:

Berechnet für $C_{19}H_{19}N_3O$.	Gefunden
N 13,77	13,55.

Schmelzpunkt 138°. Das Nitrosamin ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Ligroin, etwas schwerer in Aether.

Ueber

p-Phenyl-o-naphtylendiamin.

p-Phenyl-o-naphtylendiamin wurde in analoger Weise aus p-Phenyl-o-naphtylamin dargestellt, wie das beschriebene p-Tolyl-o-naphtylendiamin aus dem entsprechenden Amin.

Das Phenyl-o-naphtylamin wurde mit Diazobenzolchlorid in den Azofarbstoff übergeführt und diese Verbindung mit Zinnchlorür in Eisessig zu dem Diamin reduziert.

E. Frank, welcher über dieses Diamin gearbeitet, macht über einige Derivate unbestimmte Angaben. Auf Veranlassung des Herrn Prof. O. Fischer unterzog ich diese Körper einer näheren Untersuchung und kam zu folgenden Resultaten.

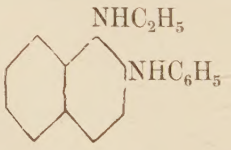
Frank erhält bei der Darstellung von Aethylphenylnaphtylendiamin aus 40,0 Diamin 20,0 Aethylverbindung. Das Verfahren wurde in der Art verbessert, dass eine Ausbeute von 30,0 erzielt wurde und dürften noch bessere Resultate erhalten werden, wenn der betreffenden Mutterlauge längere Zeit zum Auskrystallisieren des Salzes gegeben wird,

Das von Frank beschriebene Nitrosamin wurde auf einfachere Weise erhalten und als ein Mononitrosamin erkannt.

Ferner wurde noch zur Charakteristik des Benzaldehydins des Aethylphenylnaphtylendiamins nach der Raoult'schen Methode das Molekulargewicht bestimmt.

Aethylphenylnaphtylendiamin.

40,0 Diamin wurden mit 20,0 Bromäthyl, der molekularen Menge und 120,0 absolutem Alkohol unter Druck acht Stunden am Rückflusskühler gekocht. Beim Erkalten schied sich das bromwasserstoffsaure Salz des Aethylphenylnaphtylendiamins als ein krystallinischer Kuchen am Boden des Kolbens ab. Die Flüssigkeit, welche eine rote Farbe angenommen, wurde abgegossen und nach abermaligem Zusatz von Bromäthyl unter Druck nochmals mehrere Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Schon in der Wärme schieden sich Krystalle ab und konnte durch dieses erneute Einwirken von Bromäthyl eine Ausbeute von fast 30,0 bromwasserstoffsaurem Salz erzielt werden. Die dunkelgefärbten Krystalle wurden durch Waschen mit Aether von dem anhaftenden Farbstoffe befreit, durch Natronlauge zerlegt und die abgeschiedene Base mit Aether aufgenommen. Nach dem Abdestillieren des Aethers hinterblieb eine dunkelbraune zähe Masse, welche in Alkohol gelöst und mit Tierkohle gekocht wurde. Im Filtrat schied sich das Kondensationsprodukt in wenig gefärbten Tafeln ab, welche nach abermaligem Umkrystallisieren aus Alkohol glänzend weiss waren. Der Schmelzpunkt liegt bei 71°. Die Base ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Aether. Mit salpetriger Säure liefert der Körper ein Nitrosamin. Da dieses nur sekundäre Basen thun, so kommt dem Aethylphenylnaphtylendiamin symmetrische Konstitution zu

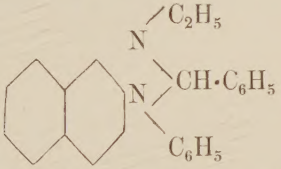


Wird die Base mit wenig Salz- oder verdünnter Schwefelsäure gekocht, dann bis zur Lösung Alkohol zugesetzt, so fällt beim Erkalten das betreffende Salz in farblosen Nadeln aus. Wird die alkoholisch-salzsaure Lösung mit Goldchlorid-

lösung versetzt, so tritt eine starke Reduktion der Metalllösung ein, auf der Oberfläche der Flüssigkeit erscheint ein Goldspiegel. Platinchlorid zeigt gegen die Base Beständigkeit.

Benzaldehydin des Aethylphenylnaphtylendiamins.

Wirkt eine molekulare Menge Benzaldehyd auf Aethylphenylnaphtylendiamin ein, so erfolgt unter Erwärmung eine Wasserabspaltung. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde im Oelbade auf 120° erwärmt. Das gelbe, beim Erkalten fest werdende Reaktionsprodukt fiel nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol in weissen Nadeln aus. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol und Aether, Benzol nimmt ihn leicht mit gelbgrüner Farbe auf. Schmelzpunkt 108°. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure tritt der Geruch nach Benzaldehyd auf, der Körper wird in seine Komponenten gespalten. Seine Konstitution ist

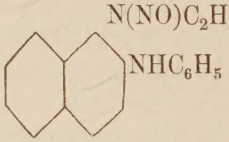


Das Molekulargewicht ist 350. Einige nach der Raoult'schen Methode in Benzol durch Messung der Erniedrigung der Erstarrungstemperatur ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen sprechen ungefähr für genannte Zahl.

Nitrosoaethylphenylnaphtylendiamin.

Aethylphenylnaphtylendiamin wurde in Alkohol gelöst und Eisessig zugesetzt, so dass bei 0-Grad keine Ausscheidungen stattfinden. In der Kälte wurde nun eine mehr als die berechnete molekulare Menge Natriumnitrit, welche in wenig Wasser gelöst war, zugesetzt. Nach dem ersten Zutröpfeln färbte sich die Flüssigkeit dunkelrot, bei weiterem Zusatz schied sich Nitrosamin ab, welches durch Wasserzusatz vollständig erwirkt wurde. Das Reaktionsprodukt ballte sich zu einem gelbroten Kuchen zusammen, welches nach dem Abgiessen der Flüssigkeit in Alkohol gelöst wurde. Die rot gefärbte Lösung wurde mit Tierkohle gekocht und schieden sich beim Erkalten im Filtrate schöne gelbe Tafeln ab. Der Schmelzpunkt liegt bei 145—146°.

Der Körper gibt die „Liebermann'sche Nitrosoreaktion“ und zeigte sich leicht löslich in den bekannten organischen Lösungsmitteln. Seine Konstitution ist



Berechnet für $C_{18}H_{17}N_3O$.	Gefunden.
N 14,43.	14,77 p. Ct.

Zum Schluss meiner Arbeit ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. O. Fischer, für das lebhafte Interesse und die vielfache Unterstützung bei dieser Arbeit meinen besten Dank zu sagen. Nicht minder danke Herrn Dr. M. Busch, welcher in zuvorkommendster Weise durch praktische Rathschläge zur Förderung meiner Arbeit beigetragen hat.